

引用文献2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-63323

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl.⁵

H 05 K 1/03

識別記号 庁内整理番号

G 7011-4E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数15(全23頁)

(21)出願番号

特願平4-17943

(22)出願日

平成4年(1992)2月3日

(31)優先権主張番号 特願平3-145901

(32)優先日 平3(1991)6月18日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72)発明者 山河清志郎

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株

式会社内

(72)発明者 古森 清孝

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株

式会社内

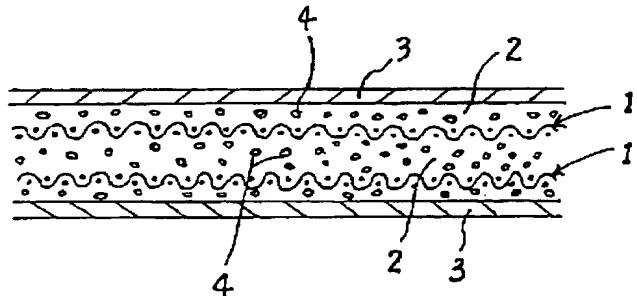
(74)代理人 弁理士 松本 武彦

(54)【発明の名称】 回路用基板

(57)【要約】

【目的】 繊維化容易で誘電率も高く、しかも、化学的耐久性が良好な組成のガラス繊維で強化され優れた誘電特性の回路用基板を提供する。

【構成】 樹脂2中に無機誘電体粒子4が分散され高誘電率ガラス繊維1で強化されてなる回路用基板であつて、前記高誘電率ガラス繊維1が、 SiO_2 を4.0~6.5モル%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを2.0~4.5モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5~2.5モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5~1.5モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が8.5モル%以上であり、比誘電率(1MHz, 25°C)9以上の纖維化適性を有するガラス組成物からなることを特徴とする回路用基板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂中に無機誘電体粒子が分散され高誘電率ガラス繊維で強化されてなる回路用基板であって、前記高誘電率ガラス繊維が、 SiO_2 を40～65モル%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～1.5モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上であり、比誘電率(1MHz, 25°C)9以上の纖維化適性を有するガラス組成物からなることを特徴とする回路用基板。

【請求項2】 SiO_2 の含有量が46～60モル%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつの含有量が25～40モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつの含有量が7～24モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ の含有量が1～10モル%である請求項1記載の回路用基板。

【請求項3】 樹脂中に無機誘電体粒子が分散され高誘電率ガラス繊維で強化されてなる回路用基板であって、前記高誘電率ガラス繊維が、 SiO_2 を40～65モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～1.5モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ を0.5～1.5モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上であり、比誘電率(1MHz, 25°C)9以上の纖維化適性を有するガラス組成物からなることを特徴とする回路用基板。

【請求項4】 SiO_2 の含有量が46～60モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつの含有量が25～40モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつの含有量が7～24モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ の含有量が1～10モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ の含有量が1～10モル%である請求項3記載の回路用基板。

【請求項5】 樹脂として、ポリフェニレンオキサイドと架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマを含むポリフェニレンオキサイド系組成物が用いられている請求項1から4までのいずれかに記載の回路用基板。

【請求項6】 ポリフェニレンオキサイドと架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマの合計量に対して、ポリフェニレンオキサイド7重量%以上、架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマ93重量%未満である請求項5記載の回路用基板。

【請求項7】 架橋性ポリマが、1・2ポリブタジエン、1・4ポリブタジエン、スチレンブタジエンコポリマ、変性1・2ポリブタジエン、ゴム類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である請求項5または6記載の回路用基板。

【請求項8】 架橋性モノマが、エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミンアクリレート

類、アルキドアクリレート類、シリコンアクリレート類、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、スチレン、パラメチルスチレンおよび多官能エポキシ類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である請求項5から7までのいずれかに記載の回路用基板。

【請求項9】 無機誘電体粒子が非多孔質粒子であつて、平均粒径0.3～5μm、平均比表面積0.2～7.0m²/gのものである請求項1から8までのいずれかに記載の回路用基板。

【請求項10】 無機誘電体粒子が多孔質粒子である請求項1から8までのいずれかに記載の回路用基板。

【請求項11】 多孔質無機誘電体粒子が、平均粒径5～100μm、平均比表面積0.3～7.0m²/gのものである請求項10記載の回路用基板。

【請求項12】 多孔質無機誘電体粒子が、一次粒子が集合してなる二次粒子である請求項10または11記載の回路用基板。

【請求項13】 二次粒子は一次粒子が焼結により互いに結合してなるものである請求項12記載の回路用基板。

【請求項14】 焼結が焼結助剤を添加してなされている請求項13記載の回路用基板。

【請求項15】 無機誘電体粒子が、ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物からなる請求項1から14までのいずれかに記載の回路用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、プリント配線板等に使われる回路用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 高度情報化時代を迎へ、情報伝送はより高速化・高周波化の傾向にある。自動車電話やパーソナル無線等の移動無線、衛星放送、衛星通信やCATV等のニューメディアでは、機器のコンパクト化が推し進められており、これに伴い誘電体共振器等のマイクロ波用回路素子に対しても小型化が強く望まれている。

【0003】 マイクロ波用回路素子の大きさは、使用電磁波の波長が基準となる。比誘電率 ϵ_r の誘電体中を伝播する電磁波の波長 λ は、真空中の伝播波長を λ_0 とすると $\lambda = \lambda_0 / (\epsilon_r)^{0.5}$ となる。したがって、素子は、使用されるプリント回路用基板の誘電率が大きい程、小型になる。また、基板の誘電率が大きいと、電磁エネルギーが基板内に集中するため、電磁波の漏れが少なく好都合でもある。

【0004】 上記の回路用基板として、樹脂（高周波特性に優れるPPG樹脂等）をガラス繊維製補強材で強化してなる基板がある。この回路用基板は、アルミナ等のセラミック系基板に比べ、大面積化対応性や後加工（切

断、孔開、接着等) 性に優れる等、樹脂の利点が活かされるため、注目されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ただ、上記回路用基板は、肝心の誘電率の点では十分と言えないため、実用性が今ひとつである。樹脂として、ポリフッ化ビニリデン

($\epsilon_r = 1.3$) やシアノ樹脂 ($\epsilon_r = 1.6 \sim 2.0$) など誘電率の高い樹脂を用いる方法もあるが、この場合、誘電損失が大きく、高周波域では誘電特性の安定性にも問題があり、高周波(特に 100 MHz 以上)適性に欠けるため、余り適切な対策とは言いがたい。

【0006】そのため、無機誘電体粒子(例えば、TiO₂ 粒子、BaTiO₃ 粒子など)を樹脂中に分散させ誘電率を高めるようにするのであるが、適当量の無機誘電体粒子では所望の誘電率(ϵ_r が 10 以上)をもたせることができない。これは、ガラス製補強材(例えば、ガラスクロス)の方の誘電率が高くないからである。無機誘電体粒子の添加量を増せば誘電率は高くなるが、余り添加量が多いとコスト高や界面トラブルが起こり易くなる等の不都合が起こるため、無機誘電体粒子の添加量を増やすことは適切な方策ではない。

【0007】また、ガラス製補強材の誘電率が低い場合、構造上からくる誘電率変動の問題があり利用し難い。ひとつは、低誘電率のガラス製補強材域と無機誘電体粒子を含む高誘電率樹脂域が入り組み、内部に微視的な誘電率変動を生じることである。もうひとつは、低誘電率のガラス製補強材域と無機誘電体粒子を含む高誘電率樹脂域が混在する場合は高誘電率樹脂域の量の変化に伴う誘電率変動があることである。

【0008】通常の補強材用のガラスクロスは、Eガラスと呼ばれる SiO₂ - Al₂O₃ - CaO 系ガラス組成物の繊維からなる。このEガラスは、より具体的には、SiO₂ : 50 ~ 60 重量%、Al₂O₃ : 1.3 ~ 1.6 重量%、B₂O₃ : 5 ~ 9 重量%、MgO : 0 ~ 6 重量%、CaO : 1.5 ~ 2.5 重量%、Na₂O + K₂O : 0 ~ 1 重量%、F : 0 ~ 1 重量% という組成を有しており、比誘電率は 6 ~ 7 程度であって、比誘電率はそれほど高くないのである。

【0009】PbO を多量に含有する鉛系ガラス組成物は高比誘電率である。例えば、PbO : 7.2 重量%、SiO₂ : 2.6 重量%、B₂O₃ : 1.5 重量%、K₂O : 0.5 重量% の組成の鉛系ガラス組成物は、1.3.0 の比誘電率を有する。しかし、鉛系ガラス組成物の場合、繊維化(直径 7 ~ 9 μm) が難しいという問題がある。ガラス溶融時に PbO の蒸発が激しくて不均質になって紡糸工程で糸切れが多発するのである。また、鉛系ガラス組成物の場合、適切なガラスクロス化が困難であるという問題がある。ガラスクロスの製造の場合には、一次バインダーを除去するための熱処理工程があるが、鉛系ガラス組成物は歪み点が低く劣化し易いため十

分な処理を施すことが難しい。一次バインダーの除去処理が十分でないガラスクロスは基板の長期信頼性低下の原因となる。それに、鉛系ガラス組成物の場合、鉛が有毒であるため取扱が容易でないという問題もあるし、100 MHz 以上の高周波域での誘電損失(tan δ) が大きいという問題もある。

【0010】また、プリント回路用基板の補強材として用いるガラスは、化学的耐久性も必要である。というのは、プリント回路用基板に回路を形成する際に様々な化学処理を経るが、この処理で補強材が損傷を受けないことが必要だからである。一方、高周波用の回路用基板の場合、誘電特性の上では PPO 系樹脂が好適なのであるが、耐熱性や熱膨張性(寸法安定性)、物理的強度(剛性)等の物性が今ひとつ十分でない。これらの諸物性が向上すれば有用性はさらに増す。

【0011】また、無機誘電体粒子の誘電率向上作用が強く、しかも、製造段階で無機誘電体粒子を樹脂ワニス中に分散させたときに沈降分離し難くないと製造が容易となり、やはり有用性が増す。この発明は、上記事情に鑑み、繊維化容易で誘電率も高く、しかも、化学的耐久性が良好な組成のガラス繊維で強化され優れた誘電特性の回路用基板を提供することを第 1 の課題とする。

【0012】そして、第 1 の課題に加えて、諸物性の向上した PPO 系樹脂が用いられ高い高周波適性を有する回路用基板を提供することを第 2 の課題とし、樹脂中に分散している無機誘電体粒子が樹脂ワニス中で沈降分離し難く、かつ、誘電率向上作用の強い粒子である回路基板を提供することを第 3 の課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記第 1 の課題を解決するため、発明者らは、SiO₂ - BaO - TiO₂ - ZrO₂ 系ガラス組成物に着目した。このガラス組成物は非鉛系であって誘電特性が良好であるし、化学的耐久性(耐酸性、耐アルカリ性、耐水性)に富むからである。しかしながら、失透温度が高くて繊維化が難しいという問題がある。ガラス繊維を得る場合、200 ~ 800 個の小穴を底にあけたブッシングと呼ばれる白金製ポットの前記小穴から融液を引き出し繊維を得るのであるが、失透温度が高いとブッシングの底に失透による結晶が生じて融液流出が妨げられ糸切れが起こる。普通、ブッシング底部の温度と繊維の巻き取り速度の制御により、失透を抑えながらガラス繊維を得るのであるが、失透温度が融液粘度が 10^{2.5} ポアズ(316 ポアズ)となる温度を越えると制御し切れないである。つまり、従来の高比誘電率(ϵ_r が 9 以上)の SiO₂ - BaO - TiO₂ - ZrO₂ 系ガラス組成物の失透温度は融液粘度が 10^{2.5} ポアズ(316 ポアズ)となる温度を越えており、繊維化適性に欠けていたのである。

【0014】そこで、発明者らは、必要な誘電特性や化学的耐久性を確保しつつ繊維化適性をもたせる方途を求

めて鋭意検討を続け、適當量のNb_{5/2}O_{5/2}の添加が課題解決に有効であるという第1の知見を得ることができた。それだけでなく、適當量のNb_{5/2}O_{5/2}の添加に加えて適當量のAl_{3/2}O_{3/2}の同時添加が、失透温度と10^{2.5}ポアズ温度の間に顕著な差が出やすいことから課題解決に非常に有効であるという第2の知見も得ることができたのである。

【0015】SiO₂-BaO-TiO₂-ZrO₂系ガラス組成物は、必要な誘電特性を確保できる組成範囲においては失透によってSiO₂系のクリストバライト結晶とBaO-TiO₂-ZrO₂系結晶の析出を抑制するために失透温度の低下が起こるのであるが、前者のSiO₂系クリストバライト結晶の析出は抑制し切れず、失透温度の低下の程度に限界があったのである。それが、適當量のAl_{3/2}O_{3/2}の添加でSiO₂系クリストバライト結晶の析出も十分に抑制されるようになるため、更に失透温度を低下させられ、また、融液粘度が上昇するため、失透温度と10^{2.5}ポアズ温度との差がより大きくなるということを見いだしたのである。

【0016】したがって、第1の知見に基づいて完成した第1の課題を解決する請求項1記載の発明（第1発明）にかかる回路用基板は、樹脂中に無機誘電体粒子が分散されているとともに、SiO₂を40～65モル%、MgO、CaO、SrOおよびBaOの少なくともひとつを20～45モル%、TiO₂およびZrO₂の少なくともひとつを5～25モル%、Nb_{5/2}O_{5/2}を0.5～1.5モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上であり、比誘電率（1MHz、25℃）9以上の纖維化適性を有するガラス組成物からなる高誘電率ガラス纖維で強化した構成をとるようにしており、第1発明の場合、ガラス組成物は、請求項2のように、加えて、SiO₂の含有量が46～60モル%、MgO、CaO、SrOおよびBaOの少なくともひとつが25～40モル%、TiO₂およびZrO₂の少なくともひとつが7～24モル%、Nb_{5/2}O_{5/2}の含有量が1～10モル%であることが好ましい。

【0017】また、第2の知見に基づいて完成した第1の課題を解決する請求項3記載の発明（第2発明）にかかる回路用基板は、樹脂中に無機誘電体粒子が分散されているとともに、SiO₂を40～65モル%、CaO、SrOおよびBaOの少なくともひとつを20～45モル%、TiO₂およびZrO₂の少なくともひとつを5～25モル%、Nb_{5/2}O_{5/2}を0.5～1.5モル%、Al_{3/2}O_{3/2}を0.5～1.5モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上であり、比誘電率（1MHz、25℃）9以上の纖維化適性を有するガラス組成物からなる高誘電率ガラス纖維で強化した構成をとるようにしており、第2発明の場合、ガラス組成物は、

請求項4のように、加えて、SiO₂の含有量が46～60モル%、CaO、SrOおよびBaOの少なくともひとつが25～40モル%、TiO₂およびZrO₂の少なくともひとつが7～24モル%、Nb_{5/2}O_{5/2}の含有量が1～10モル%、Al_{3/2}O_{3/2}の含有量が1～10モル%であることが好ましい。

【0018】この発明では強化用の高誘電率ガラス纖維用のガラスが、上記組成構成をとるため、以下のように9以上の比誘電率（1MHz、25℃）や良好な纖維化適性を始めとして優れた特性が確保できるようになる。①

比誘電率（1MHz、25℃）9以上の高誘電率である。② 誘電損失（1MHz、25℃）即ちtanδ0.6%以下の低損失である。

【0019】③ 100MHz以上の高周波域でも、上記比誘電率および誘電損失の変化が僅かで、優れた高周波誘電特性である。④ 化学的耐久性（耐酸性、耐アルカリ性、耐水性）に富む。⑤ 失透温度が融液粘度が10^{2.5}ポアズとなる温度以下である。失透温度と10^{2.5}ポアズ温度の差が大きいほど纖維化適性は良くなる。Nb_{5/2}O_{5/2}とAl_{3/2}O_{3/2}を併用する第2発明の場合、失透温度と10^{2.5}ポアズ温度の差は約90℃にも達することも容易である。

【0020】⑥ 歪み点が約600℃と高い。この発明のガラス組成物の組成範囲を上記のように限定した理由は、以下の通りである。

SiO₂：40～65モル%（より好ましくは46～60モル%）

SiO₂は、ガラスの骨格を形成する成分であり、40モル%未満だと失透温度の上昇と融液粘度の低下を招来し必要な纖維化適性の確保が難しくなるとともに、化学的耐久性も十分でなくなる。65モル%を上回ると9以上の比誘電率の確保が難しいとともに、ガラス粘度が高く融液化困難で纖維化し難くなる。

【0021】MgO、CaO、SrOおよびBaOの少なくともひとつ：20～45モル%（より好ましくは25～40モル%）・・・第1発明の場合

MgO、CaO、SrOおよびBaOは、ガラス構造の修飾イオンとして作用し、融液化を容易とする。また、併用使用は失透温度の低下をもたらす。CaO、SrOおよびBaOは比誘電率を上昇させる働きをする。20モル%未満だと、融液が得にくく纖維化適性が低下するとともに9以上の比誘電率の確保が難しい。45モル%を越えると失透温度の上昇と融液粘度の低下を招来し必要な纖維化適性の確保が難しくなる。

【0022】CaO、SrOおよびBaOの少なくともひとつ：20～45モル%（より好ましくは25～40モル%）・・・第2発明の場合

CaO、SrOおよびBaOは、ガラス構造の修飾イオンとして作用し、融液化を容易とする。また、併用使用は失透温度の低下をもたらす。CaO、SrOおよびBaOの少ない場合、失透温度が高くなる。

a Oは比誘電率を上昇させる働きをする。20モル%未満だと、融液が得にくく纖維化適性が低下するとともに9以上の比誘電率の確保が難しい。45モル%を越えると失透温度の上昇と融液粘度の低下を招来し必要な纖維化適性の確保が難しくなる。

【0023】 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつ: 5~25モル% (より好ましくは7~24モル%) TiO_2 、 ZrO_2 は比誘電率を上昇させる働きと化学的耐久性を高める働きがある。 TiO_2 と ZrO_2 の併用が望ましく、 TiO_2 を ZrO_2 よりも多くすることが多い。5モル%未満だと9以上の比誘電率や必要な化学的耐久性の確保が難しい。25モル%を越えると失透温度が上昇し纖維化適性が失われる。

【0024】 $NbO_{5/2}$: 0.5~1.5モル% (より好ましくは1~10モル%)

$NbO_{5/2}$ は比誘電率の低下を伴わずに失透温度を大きく低下させる働きがある。0.5モル%未満では必要な添加効果があらわれず、1.5モル%を越えると逆に失透温度の上昇をもたらす。

$AlO_{3/2}$: 0.5~1.5モル% (より好ましくは1~10モル%)

$AlO_{3/2}$ はガラスの骨格を形成する成分であり、失透温度の低下と、融液粘度の上昇をもたらす。0.5モル%未満では必要な添加効果があらわれず、1.5モル%を越えると比誘電率が低下するとともに、過度のガラス粘度上昇を招来し融液化が困難で纖維化し難くなる。

【0025】 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO (又は、 CaO 、 SrO および BaO) の少なくともひとつの中の含有量が28~35モル%、 $NbO_{5/2}$ の含有量が2~9モル%であった場合には、失透温度と融液粘度が102.5ポアズとなる温度との差が顕著となる傾向があるようである。また、上記酸化物の合計量が85モル%未満だと、9以上の比誘電率の確保が難しかったり、必要な纖維化適性 (纖維成形性) の確保が難しくなる。

【0026】なお、第1、2発明のガラス組成物は、必須成分の他に、1.5モル%以下の範囲で、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MnO_2 、 $TaO_{5/2}$ 、 $BO_{3/2}$ 、 $LaO_{3/2}$ 、 CeO_2 等の酸化物を少なくともひとつ含んでいてよい。上記ガラス組成物を作るための原料としては、酸化物 (複合酸化物を含む)、炭酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物など様々な化合物が使用でき、要は上記組成が得られさえすればよい。

【0027】この発明の回路用基板における高誘電率ガラス纖維は、基板の機械的強度や寸法安定性を向上させるものであり、通常はクロス状の形であるが、他にマット状や単なるフィラメント (ファイバー) 状の形でも使用される。クロスやマットの場合、通常、纖維径0.5~20μm、厚み1.5μm~1.5mm程度のものが用いられる。

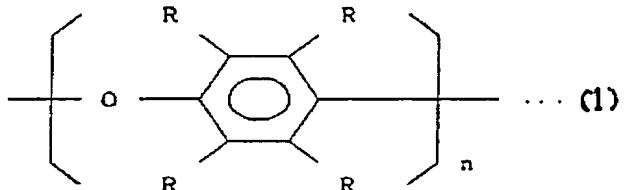
【0028】フィラメントの場合、通常、纖維径2~5

0μm、長さ20~300μm程度のものが用いられる。ガラス纖維と複合化される樹脂は、特に限定されないが、高周波域の用途では、高周波損失の少ない (低tanδ) 樹脂が好ましく、例えば、PPO (ポリフェニレンオキサイド) 樹脂、フッ素樹脂 (例えば、テフロン: デュポン社の商品名のようなポリフッ化エチレン系樹脂)、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン等が挙げられる。より比誘電率の大きな樹脂 (例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂等) の場合、比誘電率の点では好ましいが、誘電損失が大きく、特に高周波用には適さなくなる。

【0029】そして、樹脂として、請求項5のように、PPOと架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマを含むPPO系組成物が用いられていると非常に有用なものとなる。この発明に用いられる樹脂としてのPPOは、たとえば、つぎの一般式(1)

【0030】

【化1】



【0031】【ここに、Rは、水素または炭素数1~3の炭化水素基を表し、各Rは、同じであってもよく、異なっていてもよい。】で表されるものであり、その一例としては、ポリ(2・6-ジメチル-1・4-フェニレンオキサイド)が挙げられる。このようなPPOは、たとえば、U.S.P. 4,059,568号明細書に開示されている方法で合成することができる。特に限定するものではないが、たとえば、重量平均分子量(Mw)が50,000、分子量分布Mw/Mn=4.2 (Mnは数平均分子量)のポリマが好ましく使用される。

【0032】架橋性ポリマとしては、特にこれらに限定される訳ではないが、たとえば、1・2-ポリブタジエン、1・4-ポリブタジエン、スチレンブタジエンコポリマ、変性1・2-ポリブタジエン (マレイン変性、アクリル変性、エポキシ変性)、ゴム類などが挙げられ、それぞれ、単独でまたは2つ以上併せて用いられる。ポリマ状態は、エラストマーでもラバーでもよい。

【0033】また、この発明の目的達成を妨げない範囲で、PPO系樹脂組成物にポリスチレンを加えるようにしてもよい。架橋性モノマとしては、たとえば、①エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミンアクリレート類、アルキドアクリレート類、シリコンアクリレート類等のアクリル酸類、②トリアリルシアヌレ

ート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート等の多官能モノマ、③ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ステレン、パラメチルスチレン等の单官能モノマ、④多官能エポキシ類などが挙げられ、それぞれ、単独であるいは2つ以上併せて用いられるが、特にこれらに限定される訳ではない。

【0034】架橋性モノマとしては、トリアリルシアヌレートおよび/またはトリアリルイソシアヌレートを用いるのが、PPOとの相溶性が良く、架橋性、耐熱性および誘電特性の面で好ましいのでよい。このほか、PPO系樹脂組成物には、普通、開始剤が添加される。開始剤としては、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2・5-ジメチル-2・5-ジー(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2・5-ジメチル-2・5-ジー(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α ・ α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン[1・4(または1・3)-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンともいう]等の過酸化物、日本油脂(株)のビスクミルなどがあげられ、それぞれ、単独でまたは2つ以上併せて用いられるが、これらに限定されない。

【0035】以上の原材料の配合割合は、特に限定されないが、PPOと架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマ、ならびに必要に応じて加えられる開始剤の合計量に対して、PPOが7重量%以上、架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマが93重量%未満、開始剤が0.1~5重量%とする。より好ましくは、前記合計量に対して、PPOが7重量%以上、架橋性ポリマが93重量%未満、架橋性モノマが70重量%以下、開始剤が0.1~5重量%以下であり、さらにより好ましくは、PPOが10重量%以上、架橋性ポリマが20重量%以下、架橋性モノマが60重量%以下、開始剤が0.5~3重量%の範囲である。

【0036】上記配合による原料は、通常、溶剤(溶媒)に溶かして混合(溶液混合)される。このとき、通常の方法に従い、カップリング剤を用いてもよい。これは、無機誘電体粒子とこれ以外の樹脂成分(モノマも含めて)との密着性を良好なものとし、最終製品の物性を良好なものとするためである。溶剤に溶かす場合、PPO系樹脂組成物の樹脂固形分量が、溶剤に対して10~30重量%の範囲にあるのが好ましい。混合後、溶剤を除去することにより、PPO系樹脂組成物が得られる。前記溶剤としては、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、四塩化炭素などがあり、特にトリクロロエチレンが好ましく、これらをそれぞれ単独でまたは2つ以上混合して用いることができる。

が、これらに限定されない。なお、混合は他の方法によってもよい。

【0037】この発明に用いられる無機誘電体粒子は、普通、無機誘電体粒子が緻密で非多孔性粒子であるが、分散適性を考慮して余り小さ過ぎないように、また、凝集、沈降を避けることを考慮して余り大き過ぎないようにする。このような観点から、非多孔性無機誘電体粒子の場合は、平均粒径0.3~5μmであって平均比表面積0.2~7.0m²/g(好ましくは平均粒径1~5μmであって平均比表面積0.2~3.0m²/g)の範囲のものを用いることが適当である。しかしながら、発明者らの検討の結果、図2にみるように、表面に向けて開口する孔や割れ目などからなる空隙が多数個あって、この空隙内に樹脂の一部が入り込むことができるような多孔質粒子が、回路用基板の比誘電率を効果的に高める為に好ましいことを見いたした。この多孔性無機誘電体粒子の場合は、平均粒径5~100μm、平均比表面積0.3~7.0m²/gのものが好ましい。これらの非多孔質粒子と多孔質粒子は併用してもよい。

【0038】粒径が100μmを超えると、回路用基板の表面に粒子による凹凸が現れて平滑性が悪くなったり、耐湿性(耐水性)が劣るようになったり、誘電損失特性が悪くなったりするほか、製造時等に粒子が割れ易くて誘電特性がばらついたりするという傾向がみられる。粒径が5μmを下回ると、誘電率向上効果が十分でなくなる傾向がみられる。

【0039】比表面積が7.0m²/gを超えると、耐湿性(耐水性)が劣るようになり、誘電損失特性が悪くなる傾向がみられる。比表面積が0.3m²/gを下回ると、誘電率向上効果が十分でなくなる傾向がみられる。多孔質無機誘電体粒子は、一次粒子が集合してできる二次粒子であってもよい。この二次粒子では、一次粒子間に空隙があつて多孔質になっている。この場合、多孔質粒子を構成する一次粒子は、焼結により互いに物理的・化学的に結合していることが好ましい。

【0040】この多孔質無機誘電体粒子は、ペロブスカイト型結晶構造を有する高誘電率組成の化合物からなることが好ましい。多孔質無機誘電体粒子としては、例えば、BaTiO₃系、SrTiO₃系、PbTi_{1/2}Zr_{1/2}O₃系、Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃系、Ba(SnxMgyTaz)O₃系、Ba(ZrxZnyTaz)O₃系などのペロブスカイト型結晶構造(あるいは複合ペロブスカイト型結晶構造)を有するもの、その他、TiO₂、ZrO₂、SnO₂の単独およびその複合酸化物などの無機化合物等が具体的に挙げられる。多孔質無機誘電体粒子は、球状、あるいは、様々な形のブロック片の形状であつてよく、その形状については特に限定しない。

【0041】この多孔質無機誘電体粒子は、例えば、①焼結密度が低く多孔質となるようにして得た無機誘電体

ブロックを粉碎したり、あるいは、②無機粒子をバインダー（例えば、PVA=ポリビニルアルコール水溶液）中に分散し、乾燥雰囲気（例えば、130°C程度の温度雰囲気）中にスプレーすることにより粒状物を得て、これを1100°C程度の温度で焼成するようにしたりして、得ることができる。後者②の場合、無機粒子としては種々のものを選ぶことができるが、焼成は、スプレーにより得られた粒状物において、個々の粒状物内の粒子同士は焼結により物理的・化学的な結合が起こり、特に出発原料が微粒子の場合は粒成長が起こるが、粒状物同士は簡単に離れる程度に行う。焼結粒子は、表面に開口した孔や割れ目などがあつて内部に空隙が生じており、多孔質となっている。

【0042】この焼結に際しては、必要に応じて焼結助剤を用いても良い。焼結助剤としては、このような粒子を焼結する際に通常使用される助剤であれば、何であつても良いのであるが、強いて定義すれば、誘電体組成を破壊せず、特性を損なわず、充分に補強効果を与えるものが好ましい。焼結助剤の使用量は、目的に応じて、また、焼結助剤の種類に応じて適宜選択すれば良いが、通常は、無機誘電体粒子に対して0.1～5重量%が好ましい。焼結助剤の粒子径は、0.01～100μmの範囲であれば、いずれも使用できるが、均一に分散するために、0.1～50μm程度が好ましい。焼結助剤の添加時期は、無機誘電体化合物の調製段階および焼成段階の任意の時期でよい。例えば、無機粒子をバインダー中に分散する際に同時に焼結助剤を分散させるようにするのである。

【0043】焼結助剤を用いた場合には、不使用の場合に較べて、焼結が容易になるという効果のみでなく、多孔質粒子の強度が向上するために回路用基板の作製時ににおける多孔質誘電体粒子の崩れが防止できるという付随的効果や、比較的低温で焼結できるようになるため、より空隙率の大きな多孔質粒子の形成を可能とし、回路用基板の誘電率を向上させうる等の付隨的効果が表れる場合がある。

【0044】焼結助剤の具体例としては以下のものがある。すなわち、①BaO-SiO₂-B₂O₃、CaO-SiO₂-B₂O₃、Li₂O-SiO₂-B₂O₃、Li₂O-Al₂O₃-SiO₂、Na₂O-Al₂O₃-SiO₂、Li₂O-GeO₂、CdO-PbO-SiO₂、Li₂O-SiO₂、B₂O₃-B₂O₃、PbO-SiO₂-BaO、Na₂O-PbO-SiO₂、PbO-GeO₂等のホウ酸系ガラス、鉛系ガラス、ビスマス系ガラス、カドミウム系ガラス、リチウム系ガラスなど、②CuO、Bi₂O₃、B₂O₃、CdO、Li₂O、PbO、WO₃、Pb₅Ge₃O₁₁、Li₂SiO₃等の酸化物、および、③LiF、CuF₂、ZnF₂、CaF₂等の弗化物である。

【0045】無機誘電体化合物粒子を焼結する際には、

一般に、添加物の作用によって粒子成長や焼結体の電気特性を制御することが行われているが、この発明においても、従来知られている種々の添加物を同様の目的で使用することができる。多孔質無機誘電体粒子としては、前述のように、平均粒径5～100μm、平均比表面積0.3～7.0m²/gのものが好ましいのであるが、一次粒子を集合させて二次粒子にする場合には、一次粒子としては、例えば、0.1～5μm程度になる。これは、粒子を球とした場合、d（一次粒子の粒径）、ρ（一次粒子の真比重）、Sw（二次粒子の比表面積）の間に、 $d = 6 / (\rho \times Sw)$ の関係があるからである。したがって、例えば、チタン酸バリウムの場合、一次粒子の粒径は0.14～3.3μm程度となる。

【0046】この発明において、マトリックス用樹脂と無機誘電体粒子および補強材たるガラス繊維の配合割合は、通常、樹脂：25～95vol%（体積%）、無機誘電体粒子：5～75vol%であり、強化用の高誘電率ガラス繊維は5～70vol%の範囲にある。この発明の回路用基板は、例えば、下記のようにして製造する。

【0047】上記のような原料を溶剤に溶かして混合することによりPPO系樹脂組成物を得、これに無機誘電体粒子を添加分散させてから、ガラスクロスに含浸させる。含浸後、風乾および/または熱風による乾燥などで溶剤を除去しプリプレグを得る。このようにして作製したプリプレグを所定の設計厚みとなるように所定枚組み合わせ、必要に応じて両面または片面に金属箔も組み合わせて積層し、加熱圧縮する等して樹脂を溶融させて、プリプレグ同士やプリプレグと金属箔を互いに接着させて積層体を得る。この融着により強固な接着が得られるが、このときの加熱でラジカル開始剤による架橋反応が行われれば、いっそう強固な接着が得られるようになる。架橋反応は紫外線照射などにより行われてもよい。熱架橋、光架橋が行われないときには、放射線照射による架橋を行えばよい。また、熱架橋、光架橋が行われたあとに放射線照射による架橋を行ってもよい。PPO系樹脂組成物の硬化物では、硬化前に若干樹脂が流れるので、金属に対して良好な融着性を示す。ただし、接着剤を併用しても構わない。

【0048】金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が用いられる。圧縮は、プリプレグ同士や金属箔とプリプレグの接合、積層板の厚み調整のために行うので、圧縮条件は必要に応じて選択される。同時に、無機誘電体粒子を圧壊しないような条件を設定する。加熱により架橋を行う場合、架橋反応は、使用する開始剤の反応温度等に依存するので、開始剤の種類に応じて加熱温度を選ぶといい。加熱時間も開始剤等の種類に応じて選ぶといい。たとえば、温度150～300°C、圧力20～40kg/cm²、時間10～60分間程度である。あらかじめ、シートおよび/またはプリプレグを所定枚加熱積層成形しておき、これの片面あるいは両面に金属箔を重ね

合わせて、再び加熱圧縮するようであっても良い。このようにして、図1にみるように、例えば、樹脂2中に無機誘電体粒子4が分散され高誘電率ガラス纖維1で強化され両面に金属箔3が接着された両面プリント回路用基板が得られるのである。回路用基板の厚みは、通常、0.1～2mm程度である。

【0049】この発明の範囲は、上記例示の化合物や数値範囲あるいは処理方法に限られるものではない。

【0050】

【作用】この発明の回路用基板における強化用の高誘電率ガラス纖維は、第1発明の場合、 SiO_2 を40～65モル%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～1.5モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量を85モル%以上とするガラス組成物からなり、第2発明の場合、 SiO_2 を40～65モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～1.5モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ を0.5～1.5モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量を85モル%以上とするガラス組成物からなるため、比誘電率(1MHz、25℃)9以上と高比誘電率であり、誘電損失(1MHz、25℃)即ちtan δ 0.6%以下との低損失であって、しかも、100MHzの高周波域でも、上記比誘電率および誘電損失の変化が僅かで優れた高周波誘電特性をも有する。

【0051】そのため、無機誘電体粒子による誘電率向上作用が阻害されず、微視的な内部の誘電率変動や樹脂・無機誘電体粒子量の変化に伴う誘電率変動も抑制される。また、上記組成の場合、高誘電率ガラス纖維が化学的耐久性(耐酸性、耐アルカリ性、耐水性)に富む(Eガラスより遙に優れる)ため、加工時の化学処理での損傷の問題がなく、 PbO を多量に含む鉛系ガラスの場合の毒性等の問題もないし、失透温度が融液粘度が10^{2.5}ポアズとなる温度以下であるため、纖維化適性があって補強材用高誘電率ガラス纖維とすることができるし、また、歪み点が約600℃と高く、クロス化の際の一次バインダー除去処理も適切に行えるため、補強材として適切なガラスクロスとすることができます。

【0052】樹脂として、ポリフェニレンオキサイドと架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマーを含むポリフェニレンオキサイド系組成物が用いられている場合は、得られた回路用基板で架橋を容易に生じさせることができて、耐熱性、引張強さ、衝撃強さ、破壊強さなど物理的強度や寸法安定性が十分に確保されるようになる。無機誘電体粒子が多孔質粒子である場合、誘電率向上作用が強い。誘電率向上作用が強いのは、同じ重量の多孔質粒子同士で比較した場合、多孔質粒子も非多孔質粒子も真に占める体積割合は同じであるが、前者の多孔質無機

誘電体粒子は空隙により膨らんでいる分だけ見かけ上の占有体積が大きく、そして、この多孔質無機誘電体粒子が空隙部分も含めた広い領域が高誘電率域として機能するからである、と推察される。それに、多孔質粒子は、非多孔質粒子に比べて内部に空隙があるため樹脂ワニス中で沈降分離し難くて製造が容易である。それに、回路用基板の加工(切断、孔開等)の際にも、同じ粒径の非多孔質無機誘電体に比べて容易に破壊するので、加工表面が良好で、加工消耗品の劣化も少ないという利点もある。

【0053】

【実施例】以下、実施例および比較例の説明を行う。まず、実施例用と比較用のガラス組成物を、以下のようにして作成した。表1～8に示す組成となるように、ガラス組成物原料を調合し、白金ルツボに入れて加熱(4時間、1500℃)し溶融した。なお、原料としては、 SiO_2 には SiO_2 を、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO には炭酸塩を、 TiO_2 にはアナターゼ型 TiO_2 を、 ZrO_2 には ZrO_2 を、 $\text{NbO}_{5/2}$ には $\text{NbO}_{5/2}$ の1級試薬をそれぞれ用いた。

【0054】ついで、融液をカーボン板上に流し出し板状に成形しアニール処理し板状ガラスを得た。各実施例用と比較例用の板状ガラスについて下記のデータを得た。

—比誘電率および誘電損失—

まず、得られた板状ガラスを一部切断し研磨して誘電特性評価用試料を作製した。ついで、この試料の両面に金属電極を蒸着形成し、インピーダンスアナライザーで比誘電率および誘電損失(誘電正接)を測定した。測定周波数は1MHz、1GHz、温度は25℃である。

【0055】—10^{2.5}ポアズ温度—

板状ガラスの一部を溶かし融液の粘度を白金球引き上げ法により測定し10^{2.5}ポアズ温度を測定した。

—失透温度—

板状ガラスの一部を297～500μmの粒子としてから白金ポートに入れ温度勾配を有する電気炉に16時間保持したのち空气中で放冷し顕微鏡下で失透出現位置を求めて測定した。

【0056】—纖維化適性—

板状ガラスの残部を粉碎し白金ブッシングに入れ、白金ブッシングに直接通電しガラスを溶かし、ブッシング温度を10^{2.5}ポアズ温度に設定しておいて、ブッシング底部の小穴(ノズル)から引き出し巻き取ってガラス纖維を得るようとした。

【0057】上記データを表1～8に併記する。なお、上の場合、板状ガラスにしてから再溶融してガラス纖維を得たが、最初の融液から直接ガラス纖維を得るようしてもよい。同様にガラス纖維を得ることができる。大量生産の場合は、最初の融液から直接ガラス纖維を得るようにするのが適当である。

【0058】

【表1】

		組成1	組成2	組成3	組成4	組成5
モル%	S i O ₂	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	C a O	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	S r O	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	B a O	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	M g O	—	—	—	—	—
	T i O ₂	9.08	10.73	11.55	10.7	12.38
	Z r O ₂	1.92	2.27	2.45	3.3	2.62
	N b O _{5.2}	9.0	7.0	6.0	6.0	5.0
比誘電率 1 MHz		11.7	11.6	11.6	11.2	11.5
比誘電率 1 GHz		11.7	11.6	11.6	11.2	11.5
$\tan \delta$ (%) MHz		0.08	0.08	0.09	0.09	0.08
$\tan \delta$ (%) GHz		0.31	0.30	0.29	0.28	0.30
融液粘度316 ポアズ 温度Tx °C		1147	1150	1153	1152	1155
失透温度Ty °C		1080	1071	1070	1090	1080
(Tx - Ty) °C		67	79	83	62	75
機維化適性		可	可	可	可	可

【0059】

【表2】

17

18

		組成6	組成7	組成8	組成9	組成10
組成モル%	S i O ₂	50.0	50.0	50.0	52.5	52.5
	C a O	7.5	7.5	9.0	9.3	7.75
	S r O	7.5	7.5	6.0	6.2	7.75
	B a O	15.0	15.0	15.0	15.5	15.5
	M g O	—	—	—	—	—
	T i O ₂	13.2	14.85	11.55	9.53	9.53
	Z r O ₂	2.8	3.15	2.45	2.02	2.02
	N b O _{5/z}	4.0	2.0	6.0	4.95	4.95
比誘電率 1 MHz		11.5	11.5	11.5	11.0	10.9
比誘電率 1 GHz		11.5	11.5	11.5	10.9	10.9
$\tan \delta$ (%) 1 MHz		0.08	0.09	0.08	0.07	0.07
$\tan \delta$ (%) 1 GHz		0.30	0.29	0.30	0.29	0.29
融液粘度 316 ポアズ 温度 Tx °C		1151	1158	1149	1164	1168
失透温度 Ty °C		1095	1120	1066	1096	1124
(Tx - Ty) °C		56	38	83	68	44
繊維化適性		可	可	可	可	可

【0060】

【表3】

19

20

		組成11	組成12	組成13	組成14	組成15
組成モル%	S i O ₂	55.0	55.0	55.0	49.0	49.02
	C a O	7.5	7.5	7.5	7.3	7.35
	S r O	7.5	7.5	7.5	7.3	7.35
	B a O	15.0	15.0	15.0	14.6	14.71
	M g O	—	—	—	—	—
	T i O ₂	8.7	9.28	9.9	14.5	14.56
	Z r O ₂	1.8	1.97	2.1	3.4	3.09
	N b O _{5/2}	4.5	3.75	3.0	3.9	3.92
比誘電率 1 MHz		10.5	10.5	10.4	11.8	11.9
比誘電率 1 GHz		10.5	10.4	10.4	11.8	11.8
$\tan \delta$ (%) 1 MHz		0.08	0.07	0.07	0.09	0.08
$\tan \delta$ (%) 1 GHz		0.27	0.28	0.28	0.29	0.30
融液粘度 316 ポアズ 温度 Tx °C		1180	1173	1175	1157	1145
失透温度 Ty °C		1126	1130	1117	1112	1102
(Tx - Ty) °C		54	43	58	45	43
纖維化適性		可	可	可	可	可

【0061】

【表4】

21

22

		組成16	組成17	組成18	組成19
組成モル%	S i O ₂	47.16	50.0	50.0	50.0
	C a O	7.03	6.5	7.5	6.9
	S r O	7.03	6.5	7.5	6.9
	B a O	14.05	13.0	15.0	13.7
	M g O	—	4.0	—	—
	T i O ₂	13.95	14.85	11.5	11.5
	Z r O ₂	3.27	3.15	2.5	2.5
	N b O _{5/2}	7.51	2.0	4.5	6.0
	T a O _{5/2}	—	—	1.5	—
	L a O _{3/2}	—	—	—	2.5
比誘電率 1 MHz		12.3	11.2	11.2	11.4
比誘電率 1 GHz		12.3	11.2	11.2	11.4
<u>tan δ (%)</u> 1 MHz		0.08	0.10	0.07	0.09
<u>tan δ (%)</u> 1 GHz		0.31	0.30	0.30	0.31
融液粘度 316 ポアズ 温度 Tx °C		1136	1149	1153	1145
失透温度 Ty °C		1085	1095	1090	1115
(Tx - Ty) °C		51	54	63	30
織維化適性		可	可	可	可

【0062】

【表5】

23

24

		組成20	組成21	組成22	組成23	組成24
組成	S i O ₂	50.0	50.0	50.0	50.0	40.0
	C a O	6.9	6.9	6.8	7.5	9.0
	S r O	6.9	6.9	6.8	7.5	6.0
モル%	B a O	13.7	13.7	13.4	15.0	15.0
	M g O	—	—	—	—	—
	T i O ₂	11.5	11.5	11.5	7.4	17.33
	Z r O ₂	2.5	2.5	2.5	1.6	3.67
	N b O _{5/2}	6.0	6.0	6.0	11.0	9.0
	C e O ₂	2.5	—	—	—	—
	Z n O	—	2.5	—	—	—
	L i ₂ O	—	—	1.0	—	—
	N a ₂ O	—	—	1.0	—	—
	K ₂ O	—	—	1.0	—	—
比誘電率 1 MHz		11.5	11.1	11.1	11.7	14.1
比誘電率 1 GHz		11.5	11.1	11.1	11.6	14.1
$\tan \delta$ (%) 1 MHz		0.08	0.09	0.05	0.08	0.11
$\tan \delta$ (%) 1 GHz		0.30	0.30	0.22	0.30	0.31
融液粘度316 柏 アズ温度Tx °C		1145	1136	1080	1142	1090
失透温度Ty °C		1118	1130	1078	1140	1089
(Tx - Ty) °C		27	6	2	2	1
繊維化適性		可	可	可	可	可

【0063】

【表6】

25

26

		組成25	組成26	組成27	組成28	組成29
組成	S i O ₂	55.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	C a O	9.0	9.0	9.0	7.5	9.0
	S r O	6.0	6.0	6.0	7.5	6.0
モル	B a O	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	T i O ₂	7.8	9.9	9.5	9.5	9.1
%	Z r O ₂	1.7	2.1	2.0	2.0	1.9
	N b O _{5/2}	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	A l O _{3/2}	2.5	2.0	2.5	2.5	3.0
比誘電率 1 MHz		10.1	11.2	11.1	11.1	11.0
比誘電率 1 GHz		10.1	11.2	11.1	11.1	11.0
$\tan \delta$ (%) 1 MHz		0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
$\tan \delta$ (%) 1 GHz		0.27	0.29	0.29	0.29	0.28
融液粘度316 ポアズ 温度Tx ℃		1199	1154	1162	1160	1166
失透温度Ty ℃		1085	1054	1063	1065	1060
(Tx - Ty) ℃		114	100	99	95	106
繊維化適性		良好	良好	良好	良好	良好

【0064】

【表7】

		組成30	組成31	組成32
組成	S i O ₂	50.0	48.0	50.0
モル%	C a O	6.8	9.0	6.9
	S r O	6.8	6.0	6.9
モル%	B a O	13.4	15.0	13.7
	T i O ₂	11.5	9.1	11.5
モル%	Z r O ₂	2.5	1.9	2.5
	N b O _{5/2}	6.0	6.0	6.0
	A l O _{3/2}	3.0	5.0	2.5
比誘電率 1 MHz		11.0	11.0	11.0
比誘電率 1 GHz		11.0	11.0	11.0
tan δ (%) 1 MHz		0.08	0.08	0.09
tan δ (%) 1 GHz		0.28	0.28	0.28
融液粘度316 ポアズ 温度Tx °C		1164	1160	1158
失透温度Ty °C		1064	1057	1070
(Tx - Ty) °C		100	103	88
織維化適性		良好	良好	良好

【0065】

【表8】

		組成X	組成Y	組成Z
組成	%	S i O ₂	40.0	50.0
C a O		7.5	7.5	9.0
S r O		7.5	7.5	6.0
B a O		15.0	15.0	15.0
M g O		—	—	11.5
T i O ₂		23.0	16.5	2.5
Z r O ₂		7.0	3.5	—
N b O _{5/2}		—	—	—
A l O _{3/2}		—	—	6.0
比誘電率 1 MHz		13.5	11.0	10.6
比誘電率 1 GHz		13.5	11.0	10.6
tan δ (%) 1 MHz		0.13	0.09	0.09
tan δ (%) 1 GHz		0.32	0.29	0.30
融液粘度 316 ポアズ 温度 Tx °C		1077	1147	1176
失透温度 Ty °C		1214	1204	1203
(Tx - Ty) °C		-137	-57	-27
纖維化適性		不可	不可	不可

【0066】組成1～3の実施例用ガラスの場合はいずれも纖維化できたが、組成Xの比較用ガラスの場合はT i O₂およびZ r O₂の含有量が多すぎると同時にN b O_{5/2}を含まず、組成Yの比較用ガラスの場合はN b O_{5/2}を含まないため、纖維化できなかった。また、組成Zの比較用ガラスの場合もA l O_{3/2}は含むがN b O_{5/2}を含まないため失透温度が10^{2.5}ポアズ温度を越えており、纖維化できなかった。A l O_{3/2}単独では必要な纖維化適性が確保できないのである。10^{2.5}ポアズ温度および失透温度のデータは纖維化適性の有無をよく裏付けている。なお、実施例用のガラスの場合は誘電特性は高周波も含めて非常に良好である。

【0067】一実施例1-

平均粒径0.1 μmのB a T i_{0.7} Z r_{0.3} O₃粒子50.0 gとホウケイ酸系ガラス（岩城硝子製）2.5 gと5 wt %ポリビニルアルコール溶液50 mlをイオン交

換水1リットル中でよく湿式混合した後、噴霧造粒した。次に、これを1050°Cで2時間熱処理して、複数の一次粒子からなる平均粒径20 μm、平均比表面積1.0 m²/gの粒子を、多孔質無機誘電体粒子として得た。

【0068】次に、この多孔質B a T i_{0.7} Z r_{0.3} O₃粒子が180重量部(30 vol%)、PPO樹脂が74重量部(70 vol%)となるように秤量するとともに、これにトリクレン（東亜合成化学工業（株）トリクロロエチレン）300重量部を添加・かく拌し、2リットルの脱泡装置付反応器を用いてPPO樹脂を完全に溶解させつつ脱泡させてワニスを得た。

【0069】一方、前記の組成3のガラスからなる纖維を用いてガラスクロスを常法により得た。このガラスクロスは、平織ガラスクロスであって、厚み：100 μm、纖維径：7 μm、纖密度：25 mm当たり、縦60

本、横58本である。ワニスをよくかく拌してから、平織ガラスクロスに含浸させ、50°Cで乾燥させた。得られたワニス含浸ガラスクロスにおけるPPO樹脂とBaTi_{0.7}Zr_{0.3}O₃粒子の混合物とガラスクロスとの割合は、樹脂と粒子の混合物：62wt%（約70vol%）、ガラスクロス：38wt%（約30vol%）であった。このようにして得られたワニス含浸クロス5枚を重ねて、上下に銅箔（厚み17μm）を配して、温度250°C、圧力33kg/cm²、10分間の成形条件で加圧成形し、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0070】—比較例1—

ガラスクロスを下記組成の鉛系ガラス用いて作成した他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

「鉛ガラス」組成 PbO：41.2モル%、SiO₂：55.3モル%、B₂O₃：2.8モル%、K₂O：0.7モル%

比誘電率 1MHz：13.0、1GHz：12.9 *

*tan δ(%) 1MHz：0.09%、1GHz：0.54%
—比較例2—

ガラスクロスを下記組成のEガラス用いて作成した他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0071】「Eガラス」組成 SiO₂：57.9モル%、Al₂O₃：8.7モル%、B₂O₃：7.3モル%、CaO：24.2モル%、MgO：1.6モル%、K₂O：0.3モル%

10 比誘電率 1MHz：6.5、1GHz：6.5

tan δ(%) 1MHz：0.15%、1GHz：0.28%

—実施例2～7—

表9に示すPPO系樹脂組成物からなる樹脂ワニスを用いるとともに、成形温度200°C、成形時間30分とした他は、実施例1と同様にして回路用基板を得た。

【0072】

【表9】

	実施例(重量部)						
	2.15	3.16	4.17	5.18	6.19	7.20	
PPO	110	40	110	40	110	110	110
架橋性ポリマ	SBS 80	SBS 120	SBS 80	SBS 120	p-TAIC 90	—	—
架橋性モノマ	TAIC 10	TAIC 40	TAIC 10	TAIC 40	—	TAIC 90	—
開始剤	A 4	A 4	A 4	A 4	A 4	A 4	—
多孔質無機誘電体	470	470	470	470	470	470	470
溶剤(トリクレン)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0073】表9において、SBSはスチレンブタジエンコポリマを、TAICはトリアリルイソシアヌレートを、p-TAICはTAICのポリマを、そしてAは2・5ジメチル-2・5ジ-tert-ブチルパーオキシヘキシン-3をそれぞれあらわす。この2・5ジメチル-2・5ジ-tert-ブチルパーオキシヘキシン-3は日本油脂(株)のパーへキシン25Bを用いた。

【0074】—実施例8—

非多孔質無機誘電体粒子として、平均粒径20μmの、平均比表面積0.2m²/gのBaTi_{0.7}Zr_{0.3}O₃粒子をそのまま用いた他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例9—

非多孔質無機誘電体粒子として、平均粒径1.6μm

の、平均比表面積1.5m²/gのBaTi_{0.7}Zr_{0.3}O₃粒子をそのまま用いた他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0075】—実施例10—

非多孔質無機誘電体粒子として、平均粒径3.4μmの、平均比表面積1.7m²/gのTiO₂(ルチル)粒子347gをそのまま用いた他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例11—

平均粒径0.1μmのBa_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃粒子500gとCuO 1.7gと5wt%ポリビニルアルコール溶液50mlをイオン交換水1リットル中でよく湿式混合した後、噴霧造粒した。次に、これを1000°Cで2時間熟処理して、複数の一次粒子からなる平均粒径2.1μm、平均比表面積1.3m²/gの粒子を、多孔質

無機誘電体粒子として得た。この他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0076】—実施例12—

平均粒径0.1μmのBaTi_{0.7}Zr_{0.3}O₃粒子500gと5wt%ポリビニルアルコール溶液50mlをイオン交換水1リットル中でよく湿式混合した後、噴霧造粒した。次に、これを1100°Cで2時間熱処理して、複数の一次粒子からなる平均粒径80μm、平均比表面積5.6m²/gの粒子を、多孔質無機誘電体粒子として得た。この他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0077】—実施例13—

平均粒径0.1μmのBaTi_{0.7}Zr_{0.3}O₃粒子100gとCuO1.7gと5wt%ポリビニルアルコール溶液10mlをイオン交換水1リットル中でよく湿式混合した後、噴霧造粒した。次に、これを1100°Cで2時間熱処理して、複数の一次粒子からなる平均粒径6μm、平均比表面積5.3m²/gの粒子を、多孔質無機誘電体粒子として得た。この他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0078】—実施例14—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例1と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例15—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例2と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0079】—実施例16—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例3と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例17—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例4と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0080】—実施例18—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例5と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例19—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は

実施例6と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0081】—実施例20—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例7と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例21—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例8と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0082】—実施例22—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例9と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例23—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例10と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0083】—実施例24—

20 ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例11と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

—実施例25—

ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例12と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0084】—実施例26—

30 ガラスクロスを組成26のガラス組成物で作製した他は実施例13と同様にして、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。なお、実施例2～26および比較例1、2では、無機誘電体粒子とPPO樹脂組成物との体積比率は30:70、および、無機誘電体粒子とPPO樹脂組成物脂の混合物とガラスクロスとの体積比率は70:30、と実施例1と同じであった。

【0085】得られた各回路用基板について、比誘電率(ϵ_r)、誘電正接($\tan \delta$)、引きはがし強度、および、はんだ耐熱性をそれぞれ調べた。表10、11は比誘電率(ϵ_r)と誘電正接($\tan \delta$)の測定結果を示し、表12、13は引きはがし強度とはんだ耐熱性の測定結果を示す。

【0086】

【表10】

	1 MHz		1 GHz	
	ϵ_r	$\tan \delta (\%)$	ϵ_r	$\tan \delta (\%)$
実施例1	20.5	0.32	20.4	0.60
比較例1	21.4	0.33	21.2	0.80
比較例2	16.5	0.33	16.5	0.60
実施例2	20.0	0.32	20.0	0.60
実施例3	19.6	0.31	19.5	0.59
実施例4	20.2	0.30	20.1	0.58
実施例5	20.2	0.30	20.1	0.57
実施例6	20.5	0.31	20.4	0.58
実施例7	20.4	0.34	20.3	0.62
実施例8	13.0	0.28	13.0	0.55
実施例9	12.7	0.28	12.7	0.53
実施例10	10.2	0.28	10.2	0.42
実施例11	20.3	0.32	20.3	0.59
実施例12	25.0	0.35	25.0	0.62
実施例13	24.3	0.35	24.3	0.62

【0087】

【表11】

	1 MHz		1 GHz	
	ϵ_r	$\tan \delta (\%)$	ϵ_r	$\tan \delta (\%)$
実施例14	20.2	0.32	20.1	0.60
実施例15	19.8	0.31	19.7	0.59
実施例16	19.4	0.31	19.3	0.58
実施例17	20.2	0.30	19.9	0.58
実施例18	20.2	0.30	19.9	0.57
実施例19	20.3	0.30	20.2	0.57
実施例20	20.2	0.33	20.1	0.62
実施例21	12.8	0.27	12.8	0.54
実施例22	12.5	0.27	12.5	0.52
実施例23	10.1	0.27	10.1	0.41
実施例24	20.0	0.32	20.0	0.59
実施例25	24.8	0.35	24.8	0.62
実施例26	24.1	0.35	24.1	0.62

【0088】

【表12】

	引きはがし強度 (kg/cm)	はんだ耐熱性 260°C (SEC)
実施例1	2.3	25
比較例1	2.3	25
比較例2	2.3	25
実施例2	2.1	60以上
実施例3	2.0	60以上
実施例4	2.0	60以上
実施例5	2.3	60以上
実施例6	2.4	60以上
実施例7	2.3	60以上
実施例8	2.3	25
実施例9	2.3	25
実施例10	2.3	25
実施例11	2.3	25
実施例12	2.3	25
実施例13	2.2	25

【0089】

【表13】

	引きはがし強度 (kg/cm)	はんだ耐熱性 260°C (SEC)
実施例14	2.3	25
実施例15	2.1	60以上
実施例16	2.0	60以上
実施例17	2.0	60以上
実施例18	2.3	60以上
実施例19	2.4	60以上
実施例20	2.3	60以上
実施例21	2.3	25
実施例22	2.3	25
実施例23	2.3	25
実施例24	2.3	25
実施例25	2.3	25
実施例26	2.2	25

【0090】表にみるように、実施例1のプリント回路用基板は、鉛ガラスを用いた比較例1のものに比べて1GHzでの誘電損失が少なく、Eガラスを用いた比較例2の基板に比べて比誘電率が高く、高周波域の基板として適性を有することがよく分かる。実施例2～7および実施例15～20とそれ以外の実施例を比較すれば、架橋の容易なPPO樹脂組成物を用いることが、耐熱性を向上させるものであることも良く分かる。

【0091】実施例1～7、11～13と実施例8～10、あるいは、実施例14～20、24～26と実施例21～23を比較すれば、多孔質無機誘電体粒子が誘電率向上作用の強いものであることがよく分かる。実施例1～7、11、13～20、24、26で使用した多孔質無機誘電体粒子（焼結剤有り）と実施例12、25で使用した多孔質無機誘電体粒子（焼結剤無し）を、PCT（粒強度）試験機（島津製作所製）を用いて粒子強度を調べた。前者は、7.0～8.5kg/mm²の範囲にあり、後者は、3.5～3.8kg/mm²の範囲にあり、焼結剤を使用することが粒強度を高めることを確認した。

【0092】

【発明の効果】以上に述べたように、第1、第2発明にかかる回路用基板は、纖維化容易で誘電率も高く、しかも、化学的耐久性が良好な組成のガラス纖維で強化されており、優れた誘電特性であって製造も容易であるた

30

40

50

め、有用である。請求項5～8の回路用基板は、加えて、樹脂分として架橋可能なPPO系樹脂組成物を用いているため、架橋が容易に起きて、耐熱性を始め、引張強さ、衝撃強さ、破裂強さなど大いに高まり、非常に有用な基板である。

【0093】請求項9の回路用基板では、非多孔質無機誘電体粒子の平均粒径が0.3～5μm、平均比表面積0.2～7.0m²/grのものであるため、粒子の凝集・沈降が避けられるとともに分散性が良好になり、回路用基板の製造は容易であり、誘電率の不均一性も抑えられる。請求項10～14の回路用基板は、加えて、樹脂中に分散している無機誘電体粒子が、沈降分離し難く誘電率向上効果の高い粒子であって、より製造し易く、誘電特性に優れるため、非常に有用な基板である。請求項10の回路用基板では、加えて、多孔質無機誘電体粒子の平均粒径が5～100μm、平均比表面積0.3～7.0m²/grのものであるため、誘電率向上効果がより顕著に発揮される。

【0094】請求項12の回路用基板では、加えて、多孔質無機誘電体粒子が一次粒子が集合してなる二次粒子であって、この多孔質粒子の作製が容易であるため、結果として回路用基板が製造し易いものとなっている。請求項13の回路用基板では、加えて、多孔質無機誘電体粒子における一次粒子が焼結により互いに結合しているため、誘電率向上効果がより顕著に発揮されるようにな

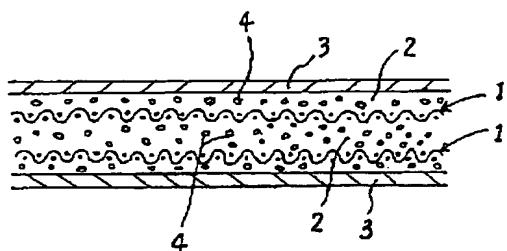
る。

【0095】請求項14の回路用基板では、多孔質無機誘電体粒子の強度が向上しているため、複合化工程で粒子破壊が発生せず、安定した性能が期待でき、粒子の製造が容易となる。

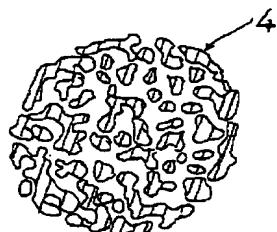
【0096】請求項15の回路用基板では、多孔質無機誘電体粒子がペロブスカイト型結晶構造を有する化合物からなるため、誘電率向上効果がより顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成4年4月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】この発明に用いられる無機誘電体粒子は、普通、緻密な非多孔性粒子であるが、凝集を起こさない分散適性のあるものであることを考慮して余り小さ過ぎないように、また、沈降を避けることを考慮して余り大き過ぎないようにする。このような観点から、非多孔性無機誘電体粒子の場合は、平均粒径0.3~5μmであ

って平均比表面積0.2~7.0m²/g（好ましくは平均粒径1~5μmであって平均比表面積0.2~3.0m²/g）の範囲のものを用いることが適當である。しかしながら、発明者らの検討の結果、図2にみると、表面に向けて開口する孔や割れ目などからなる空隙が多数個あって、この空隙内に樹脂の一部が入り込むことができるような多孔質粒子が、回路用基板の比誘電率を効果的に高める為に好ましいことを見いだした。この多孔性無機誘電体粒子の場合は、平均粒径5~100μm、平均比表面積0.3~7.0m²/gのものが好ましい。これらの非多孔質粒子と多孔質粒子は併用してもよい。